

УДК 547.458.8

## НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОФИБРИЛЛИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ

© *О.В. Яценкова\**, А.М. Скрипников, А.А. Карачаров, Е.В. Мазурова, С.А. Воробьев, Б.Н. Кузнецов

*Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: Yatsenkova@icct.ru*

Описан новый метод получения микрофибриллированной целлюлозы, включающий стадии получения целлюлозы пероксидной делигнификацией древесины ели в среде «уксусная кислота – вода – катализатор  $H_2SO_4$ », кислотного гидролиза, ультразвуковой обработки и лиофильной сушки полученной целлюлозы. Строение целлюлозы и микрофибриллированной целлюлозы (МФЦ) изучено методами ИК, РФА, СЭМ, АСМ, динамического рассеяния света. Размер частиц конечного целлюлозного продукта является характерным для микрофибриллированной целлюлозы по классификации TAPPI Standard WI 3021. Частицы МФЦ имеют достаточно высокий поверхностный заряд, а ее водные коллоиды устойчивы в течение длительного времени. Согласно данным АСМ, поверхность пленки микрофибриллированной целлюлозы сформирована частицами диаметром около 80 нм и не содержит посторонних включений.

Предложенный новый метод получения МФЦ из древесины ели является менее энергозатратным и более экологически безопасным, по сравнению с традиционными технологиями за счет одностадийного получения высококачественной целлюлозы без использования серо- и хлорсодержащих делигнифицирующих агентов, повышенного давления, больших затрат воды.

*Ключевые слова:* древесина ели, пероксидная делигнификация, сернокислотный катализатор, целлюлоза, кислотный гидролиз, ультразвуковая обработка, микрофибриллированная целлюлоза.

*Работа выполнена в рамках Проекта № 0356-2016-0503 (V.46.4.3.).*

### Введение

При заготовке и обработке древесины образуется огромное количество отходов в виде опилок и стружки, которые требуют утилизации. Перспективным направлением использования древесных отходов является их химическая переработка в целлюлозу и новые функциональные материалы на ее основе, в частности нано- и микрофибриллированную целлюлозу [1].

Микрофибриллированная целлюлоза сформирована целлюлозными микрофибриллами диаметром до 100 нм и длиной до нескольких мкм. Отдельные микрофибриллы имеют диаметр 2–10 нм и группируются в пучок из 10–50 микрофибрилл. Отношение длины к ширине у волокон МФЦ составляет 50–100 [2]. Микрофибриллированная целлюлоза включает как аморфные, так и кристаллические участки.

---

*Яценкова Ольга Владимировна* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: yatsenkova@icct.ru

*Скрипников Андрей Михайлович* – младший научный сотрудник, e-mail: and-skrpnikov@yandex.ru

*Карачаров Антон Александрович* – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: karacharov@icct.ru

*Мазурова Елена Валентиновна* – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: len.mazurova@yandex.ru

*Воробьев Сергей Александрович* – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: yekspatz@yandex.ru

*Кузнецов Борис Николаевич* – доктор химических наук, профессор, заместитель директора, заведующий лабораторией, e-mail: bnk@icct.ru

В последние годы интерес к микрофибриллированной целлюлозе заметно возрос [3]. Благодаря своим уникальным свойствам – легкости, большой площади удельной поверхности, высокой пористости, нетоксичности, биосовместимости и биоразлагаемости, МФЦ востребована в производстве аэрогелей [4], биокompозитов, биоразлагаемых материалов, медицинских имплантов [5], создании композиционных армированных материалов на основе полимеров [6]. Недавние исследования доказали значительные барьерные свойства МФЦ, используемой в пленках или бумажных покрытиях [7].

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

Традиционно МФЦ получают путем продолжительной механической дезинтеграции разбавленных (0.5–1.0%) водных дисперсий волокон целлюлозы с использованием гомогенизаторов высокого давления, микрофлюидизаторов с высоким напряжением сдвига, шлифовальных машин и рафинеров, ультразвуковых дезинтеграторов, автоклавов парового «взрыва» целлюлозы [8]. В результате интенсивных механических воздействий происходит распад волокон целлюлозы, приводящий к образованию микро- и наночеллюлозы.

Для повышения эффективности процесса фибрилляции, целлюлозу подвергают предварительной обработке – ферментативному или кислотному гидролизу, карбоксиметилированию, ТЕМПО-катализируемому окислению и др. [9, 10].

Растущий спрос на микро- и наночеллюлозу в настоящее время сдерживается из-за основной нерешенной проблемы – огромных энергетических затрат при ее получении [11]. Поэтому актуальной задачей является разработка технологий, обеспечивающих снижение затрат энергии при производстве наночеллюлозы из древесного сырья.

Ключевой стадией в получении микро- и наночеллюлозы из древесины является процесс ее делигнификации. Традиционные методы используют опасные серо- и хлорсодержащие делигнифицирующие реагенты, повышенное давление и большой расход воды. Новые методы получения целлюлозы основаны на процессах органосольвентной каталитической делигнификации лигноцеллюлозного сырья с использованием таких «зеленых» окислителей, как пероксид водорода и кислород [12]. Ранее разработан одностадийный процесс получения качественной целлюлозы из древесины березы, основанный на пероксидной делигнификации в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора 2% мас.  $H_2SO_4$  [13]. Полученная целлюлоза сохраняет кристаллическую структуру целлюлозы I и содержит всего около 1% мас. остаточного лигнина.

Характерной особенностью хвойной древесины по сравнению с другими видами растительного сырья является повышенное содержание лигнина [14], который преимущественно состоит из фенилпропановых единиц гваяцильного типа. Это обстоятельство делает ее более устойчивой к воздействию делигнифицирующих химических реагентов по сравнению с лиственной древесиной, в лигнине которой преобладают структуры сирингильного типа.

Ель обыкновенная (*Picea abies*) является одной из основных лесобразующих пород деревьев на территории России и широко используется в качестве сырья для получения целлюлозы. В настоящей работе древесина ели выбрана в качестве исходного сырья при разработке нового, менее энергоемкого и более экологически безопасного, чем традиционные, метода получения микрофибриллированной целлюлозы. Разработанный метод включает стадии получения целлюлозы пероксидной делигнификацией древесины ели в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии сернокислотного катализатора, кислотного гидролиза, ультразвуковой обработки и лиофильной сушки целлюлозы.

### Экспериментальная часть

*Получение целлюлозы из древесины ели.* В качестве исходного сырья для получения целлюлозы использовали опилки (фракция 2.5–5 мм) средней стволовой части древесины ели, произрастающей в Красноярском крае. Химический состав исходной древесины, определенный с использованием традиционных методов [15] (мас.% от абс. сух. древесины): целлюлоза 44.4; лигнин 30.6; гемицеллюлозы 22.6; экстрактивные вещества 1.8; зола 0.6.

Делигнификацию древесины ели проводили в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Раствор для делигнификации готовили из пероксида водорода (ГОСТ 177-88), ледяной уксусной кислоты (ГОСТ 61-75 «хч») и дистиллированной воды (ГОСТ 6709-72). Содержание пероксида водорода в реакционном растворе составляло 3 мас.%, уксусной кислоты – 40 мас.%. Значение величины гидромодуля (ГМ) равно 15. Процесс делигнификации осуществляли при температуре 100 °С и постоянном перемешивании в течение 4 часов. В качестве катализатора использовали 2 мас.%  $H_2SO_4$  (ГОСТ 4204-77 «хч»,  $\rho=1.84$  г/см<sup>3</sup>).

Полученную целлюлозу отделяли от реакционного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали при 103 °С.

Выход целлюлозы определяли по формуле:

$$\text{выход} = \frac{m}{m_0} \times 100\%$$

где  $m_0$  – масса навески древесины, мас.%;  $m$  – масса целлюлозы, мас.%.

*Получение микрофибриллированной целлюлозы из целлюлозы ели.* Для получения микрофибриллированной целлюлозы использовали целлюлозу, выделенную из древесины ели в оптимальных условиях пероксидной каталитической делигнификации. После промывки и сушки целлюлозу рассеивали на фракции с помощью набора лабораторных сит. В работе использовали фракцию  $\leq 0.5$  мм. Кислотный гидролиз целлюлозы проводили по методике [16]. Навеску целлюлозы (0.5 г) заливали 12 мл водного раствора, содержащего 55% мас.  $H_2SO_4$ . Затем вязкую суспензию обрабатывали на магнитной мешалке в течение 2 ч при температуре 25 °С. Далее в суспензию добавляли 120 мл дистиллированной воды, отстаивали и верхний слой жидкости декантировали. Суспензию промывали дистиллированной водой с использованием центрифуги (4000 об./мин) до достижения значения pH=6. После этого в суспензию добавляли 120 мл дистиллированной воды, обрабатывали в ультразвуковой ванне (Grad, Россия) при 25 °С, 35 кГц в течение 30 мин и помещали в морозильную камеру на 48 ч при -20 °С. Замороженную суспензию сушили в лиофильной сушилке «Иней-6» до постоянного веса. Выход высушенной МФЦ рассчитывали в % от веса исходной навески целлюлозного продукта.

*Анализ целлюлозы и микрофибриллированной целлюлозы.* Содержание целлюлозы и гемицеллюлоз в целлюлозе ели определяли по методике [17], для чего разделяли легкогидролизуемые и трудногидролизуемые полисахариды, используя различные условия гидролиза. Индивидуальный состав и содержание моносахаров в полученных гидролизатах исследовали хроматографическим методом с использованием газового хроматографа VARIAN-450 GC с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонки VF-624ms. Пробу гидролизата предварительно подвергали дериватизации по методике [18] с образованием триметилсилильных производных.

Содержание лигнина в целлюлозе определяли по методу Класона с использованием 72% раствора  $H_2SO_4$  [15].

ИК-спектры целлюлозы и МФЦ снимали на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (фирма Bruker, Германия) в области 4000–400  $cm^{-1}$ . Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 2 мг образца в матрице бромистого калия.

Рентгенограммы образцов получали с использованием дифрактометра ДРОН-3 с излучением Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0.154$  нм). Съемку дифрактограмм осуществляли в интервале углов  $2\theta$  от 10 до 60° с шагом 0.02° и временем накопления импульсов в точке 4 с. Индекс кристалличности (ИК) целлюлозы рассчитывали из отношения высоты между интенсивностью кристаллического пика ( $I_{002}-I_{AM}$ ) и суммарной интенсивности ( $I_{002}$ ) после вычитания фонового сигнала по формуле [19]:

$$ИК = \frac{I_{(200)} - I_{(AM)}}{I_{(200)}}$$

где  $I_{200}$  – максимальная интенсивность дифракции от 200 ( $I_{200}$ ) при  $2\theta \approx 22^\circ$ ,  $I_{AM}$  – высота минимума между пиками 200 и 110 при  $2\theta \approx 18-19^\circ$ .

Размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера [20]:

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} ,$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\beta$  – ширина анализируемого рефлекса, рад.,  $\theta$  – угловое положение рефлекса, град. Погрешность оценки величины области когерентного рассеяния составила 2%.

Степень полимеризации целлюлозы и МФЦ определяли в железовиннонатриевом комплексе в соответствии с ГОСТ 25438-82 на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-3 по методике [21].

Изучение морфологии поверхности целлюлозных образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TM-3000 (Hitachi, Япония), оснащенного приставкой энергодисперсионного анализатора SwiftED3000 (Oxford Instruments Analytical Ltd), с ускоряющим напряжением 15 kV, разрешением 30 нм и микроскопа S-5500 с холодным вольфрамовым катодом, оснащенного STEM-детектором (BF/DF DUO-STEM Detector, патент Hitachi) с изменяемым углом сбора электронов, с ускоряющим напряжением 30 kV, разрешением во вторичных электронах 0.4 нм.

Гидродинамический диаметр частиц микрофибриллированной целлюлозы измеряли методом динамического рассеяния света с использованием спектрометра Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Предел допускаемой относительной погрешности измерений размеров частиц составляет 10%. Объемные доли частицы рассчитывали на основании частотного распределения, предполагающего

сферическую форму частиц, используя программное обеспечение, установленное в анализаторах.  $\zeta$ -потенциалы взвешенных частиц измеряли также на приборе Zetasizer Nano ZS по электрофоретической подвижности в поликарбонатных кюветах с Pd электродами при 20 °С без добавления фонового электролита или корректировки pH.

Исследования пленки микроцеллюлозы проводились методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактной моде с использованием мультимодового сканирующего зондового микроскопа Solver P 47 (НТ-МДТ, Москва), оснащенного 14 мкм сканером. Сканирование производилось не менее чем в 3–4 точках на нескольких параллельно обработанных образцах. Скорость сканирования составляла 40–55 мкм/с, число точек на сканируемой площадке было 256 на 256. Шероховатость поверхности рассчитывали по профилю поперечного сечения с использованием программного пакета Nova 926 в соответствии с [22].

### **Результаты и обсуждение**

Ранее [13] при изучении процесса пероксидной делигнификации древесины березы в присутствии серноокислотного катализатора установлено, что практически полное удаление лигнина из древесины происходит при температуре 100 °С, гидромодуле 15 и содержании  $H_2SO_4$  2% мас. Поэтому данные оптимальные условия были выбраны для осуществления процесса пероксидной делигнификации древесины ели. При оптимальных условиях делигнификации, концентрации в реакционном растворе  $CH_3COOH$  – 40% мас.,  $H_2O_2$  – 3% мас., продолжительности процесса 4 ч выход целлюлозного продукта из древесины ели составил 45.2% мас., а содержание в нем целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина 93.0% мас., 4.8% мас. и 0.6% мас. соответственно. Полученный целлюлозный продукт по своему составу является высококачественной целлюлозой. Данный образец целлюлозы был использован для получения микрофибриллированной целлюлозы.

Целлюлоза и МФЦ были изучены методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, СЭМ, АСМ, динамического рассеяния света.

В ИК-спектре целлюлозы (рис. 1) присутствуют полосы поглощения, характерные для целлюлозы [23]: в области 3600–3000  $cm^{-1}$  – валентные колебания -ОН групп, связанных водородными связями; при 2900  $cm^{-1}$  – валентные колебания -СН и -СН<sub>2</sub> групп макромолекулы целлюлозы; при 1430  $cm^{-1}$  – деформационные колебания -СН групп; при 1170  $cm^{-1}$  – асимметричные колебания С-ОС связей; при 1108  $cm^{-1}$  – асимметричные колебания глюкозного кольца; при 897  $cm^{-1}$  – колебания  $\beta$ -гликозидных связей.

В спектрах целлюлозы и МФЦ отсутствуют полосы поглощения (1605–1593, 1515–1495 и 1470–1460  $cm^{-1}$ ), характерные для фенилпропановых структур лигнина [24], что свидетельствует о практически полном его удалении в процессе каталитической пероксидной делигнификации древесины ели.

Полосы поглощения в области 1700–1740  $cm^{-1}$  относятся к валентным колебаниями связи С=О в ацетильных или уроновых эфирных группах гемицеллюлозы [25]. Наличие полосы поглощения при 1735  $cm^{-1}$  в спектре целлюлозы указывает на неполное удаление гемицеллюлоз в процессе пероксидной делигнификации древесины ели. Этот факт подтверждается результатами химического анализа данного образца целлюлозы, в соответствии с которыми он содержит 4.8% мас. гемицеллюлоз. В ИК-спектре МФЦ интенсивность полосы поглощения при 1735  $cm^{-1}$  резко снижается, что указывает на удаление практически всех гемицеллюлоз в процессе гидролиза целлюлозы.

Полосы поглощения при 1430  $cm^{-1}$  (полоса кристалличности) и при 897  $cm^{-1}$  (полоса аморфности) в спектрах целлюлозы и МФЦ соответствуют деформационным колебаниям СН<sub>2</sub> группы и колебаниям атома С<sup>1</sup> и четырех окружающих его атомов в спектрах  $\beta$ -гликозидных структур [26]. Для кристаллической структуры целлюлозы I полоса кристалличности проявляется при 1430  $cm^{-1}$ , для целлюлозы II – при 1420  $cm^{-1}$ . В ИК спектре МФЦ полоса кристалличности сглажена и смещена в область меньшего волнового числа. Характерным признаком перехода целлюлозы из конформации I в конформацию II является заметное уменьшение в ИК спектре МФЦ интенсивности полос при 1430 и 1111  $cm^{-1}$ , в то же время усиление интенсивности полос при 1370, 1335 и 897  $cm^{-1}$  [27]. Полоса аморфности при 897  $cm^{-1}$  в ИК-спектре МФЦ имеет более интенсивный пик, по сравнению со спектром исходной целлюлозы, что указывает на уменьшение степени кристалличности МФЦ в связи с частичной аморфизацией в процессе ее ультразвуковой обработки [28].

Из литературы известно, что в результате различных физико-химических обработок кристаллическая структура природной целлюлозы I преобразуется в другие полиморфы [29]. В результате обработки в шаровой мельнице происходит преобразование кристаллической решетки целлюлозы I сначала в аморфное со-

стояние, а затем – ее перекристаллизация в стабильное состояние целлюлозы II типа [30]. Образование наноразмерной целлюлозы II типа при размоле хлопковой или сульфитной целлюлозы в присутствии растворителей (ионные жидкости, толуол и др.) описано в работе [31].

Таким образом, в процессе продолжительной механической обработки целлюлозы ели в 55% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кристаллическая структура природной целлюлозы I преобразовалась в модификацию, характерную для целлюлозы II, по литературным данным [32] термодинамически более стабильную структуру целлюлозы.

Сглаживание и смещение полосы кристалличности в ИК спектре МФЦ и присутствие в нем полос поглощения, характерных для кристаллической структуры целлюлозы II типа подтверждается результатами РФА. На дифрактограмме целлюлозы (рис. 2а), полученной в оптимальных условиях пероксидной делигнификации древесины ели, наблюдаются максимумы в области углов 2θ 16.2°, 22.3°, 35.0°, относящиеся к отражению от плоскостей 110, 200, 040 кристаллической решетки, которая характерна для структурной модификации целлюлозы I [19]. Рассчитанный индекс кристалличности целлюлозы ели составляет 0.81, а поперечный размер кристаллитов в плоскости 200 равен 3.3 нм.

Дифракционные пики, наблюдаемые на дифрактограмме образца микрофибриллированной целлюлозы ели в области углов 2θ 12.6°, 19.8°, 21.8°, относятся к отражению от плоскостей 1T0, 110, 020 кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы II [30, 33]. На дифрактограмме МФЦ (рис. 2б) заметно снижение интенсивности рефлекса в области 2θ 21.8–22.0°. Очевидно, после механической обработки целлюлозы в процессе кислотного гидролиза и ультразвуковой обработки суспензии целлюлозы ее высокоупорядоченная кристаллическая структура оказалась частично нарушена [34]. Индекс кристалличности полученной МФЦ ели (0.78) меньше индекса кристалличности исходной целлюлозы ели (0.81). Вероятно, при ультразвуковой обработке нарушается параллельная упорядоченность микрофибрилл за счет разрыва межмолекулярных водородных связей в волокнах микрофибриллированной целлюлозы [35]. Меньшая величина индекса кристалличности МФЦ, по сравнению с исходной целлюлозой, согласуется с литературными данными (0.78 у целлюлозы и 0.65–0.68 у наноцеллюлозы кенафа) [36]. Индекс кристалличности коммерческой микрокристаллической целлюлозы (*Sigma-Aldrich, USA*), равный 0.81, снизился до 0.71 при ее переводе в нанокристаллическую целлюлозу [37].

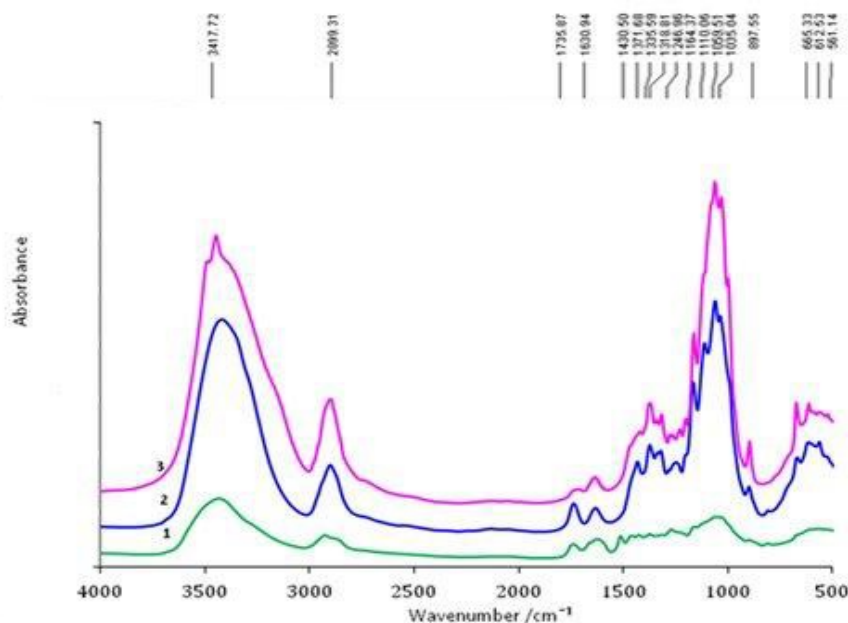


Рис. 1. ИК-спектры древесины ели (1), целлюлозы, полученной пероксидной каталитической делигнификацией древесины ели в оптимальных условиях (2) и микрофибриллированной целлюлозы (3), полученной из целлюлозы ели

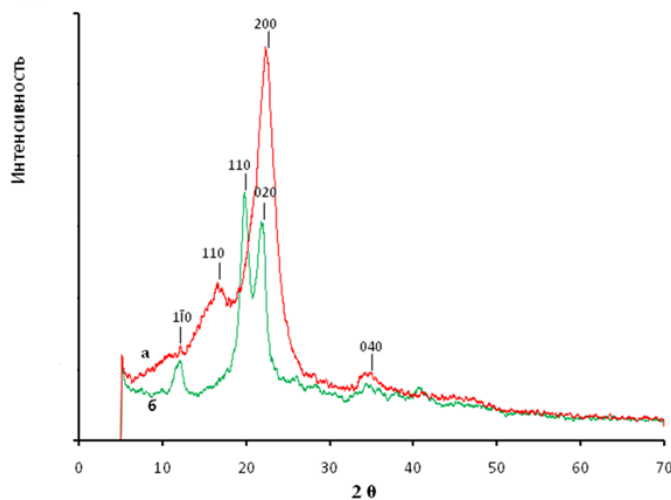


Рис. 2. Дифрактограммы образцов целлюлозы (а), полученной пероксидной каталитической делигнификацией древесины ели в оптимальных условиях, и микрофибриллированной целлюлозы ели (б)

Средний размер кристаллитов МФЦ ели в плоскости 020 равен 5.6 нм, что соответствует среднему размеру кристаллитов нанокристаллической целлюлозы II (5.5 нм), приведенному в работе [38].

Таким образом, микрофибриллированная целлюлоза, полученная из целлюлозы ели, имеет надмолекулярную структуру, характерную для целлюлозы II типа.

Морфология поверхности образцов целлюлозных продуктов из древесины ели исследована методом СЭМ.

Целлюлоза, полученная в оптимальных условиях пероксидной делигнификации древесины ели, имеет волокнистую структуру, состоящую из волокон шириной около 20–50 мкм и длиной около 0.5–1 мм (рис. 3а).

Образец МФЦ (рис. 3б) состоит из микроволокон целлюлозы шириной <100 нм и длиной 5–10 мкм. Причем микроволокна образуют пространственную структуру типа «сеть». Размеры частиц полученной МФЦ, а также отношение длины частиц к ширине (50–100) согласуются с данными работ [1, 2] и являются характерными для микрофибриллированной целлюлозы по классификации TAPPI Standard WI 3021.

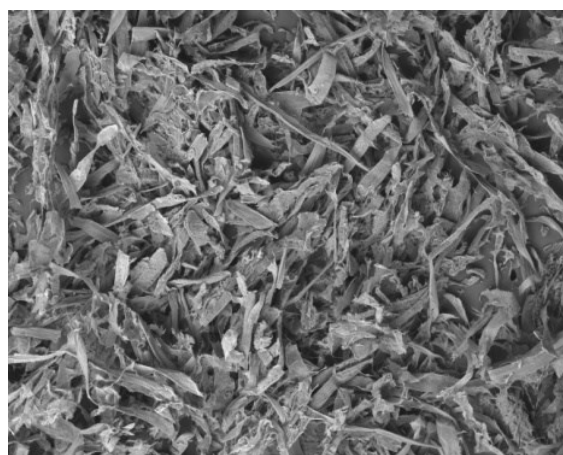
После лиофильной сушки замороженной суспензии МФЦ получен объемный, легкий, пористый материал в форме шарика, состоящий из микрофибрилл (рис. 4).

Образец целлюлозы, полученный в оптимальных условиях пероксидной делигнификации древесины ели, имеет достаточно высокую степень полимеризации (860). После его кислотного гидролиза и ультразвуковой обработки полученный образец МФЦ ели имеет степень полимеризации 380. Это значение находится в диапазоне значений степени полимеризации (145–550) пленок, полученных из регенерированной МКЦ, целлюлозы сосны, бамбука [39].

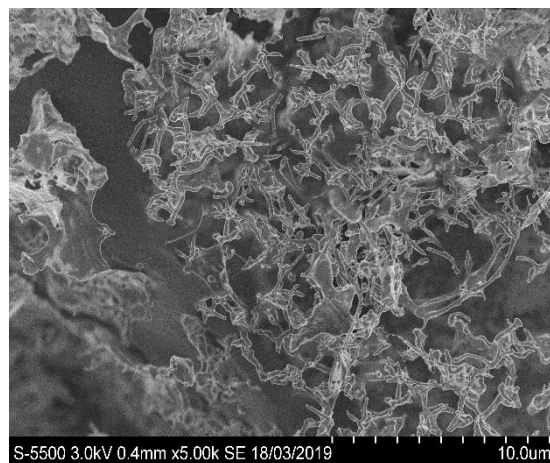
Основные характеристики образцов целлюлозы и МФЦ, полученных из древесины ели, приведены в таблице.

Изображение рельефа пленки микрофибриллированной целлюлозы получено с помощью метода АСМ (рис. 5). Этот метод позволяет измерять латеральные размеры нанообъектов, их высоту с высокой точностью, вплоть до 0.1 нм. Образец пленки для АСМ исследования готовили путём нанесения капли раствора (0.1 мг/мл) на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, высушивали на воздухе и аккуратно промывали бидистиллированной водой. Из полученных изображений рельефа пленки МФЦ (рис. 5а) следует, что она сформирована достаточно однородными частицами со средним поперечным диаметром 80 нм. Изображение фазового контраста свидетельствует о том, что поверхность пленки МФЦ не содержит посторонних включений (рис. 5б). Белые области на изображениях фазового контраста принадлежат поверхности подложки (высокоориентированный пиролитический графит).

Данные исследования динамического рассеяния света показали, что средний диаметр частиц микрофибриллированной целлюлозы из древесины ели составляет 94 нм (рис. 6). Водная суспензия микрофибриллированной целлюлозы (0.1 мг/мл) показала высокую коллоидную устойчивость в течение длительного времени (5 сут.), что обусловлено достаточно высоким поверхностным зарядом частиц микрофибриллированной целлюлозы [40]. По результатам измерений значение  $\zeta$ -потенциала водной суспензии МФЦ равно -25 мВ (табл.).



*a*



*б*

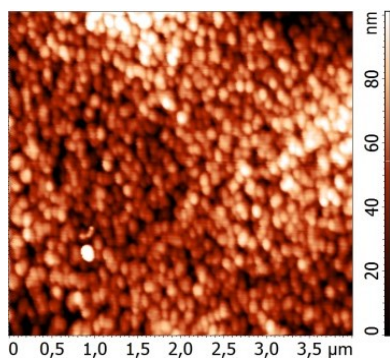
Рис. 3. Микроскопические снимки образцов целлюлозы ели (*a*) и микрофибриллированной целлюлозы после лиофильной сушки (*б*)

Основные характеристики образцов целлюлозы и МФЦ, полученных из древесины ели

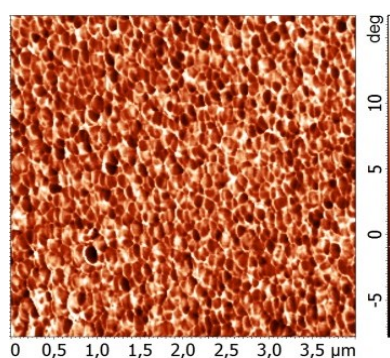
Параметры	Целлюлоза	МФЦ
Размеры частиц, мкм:		
длина	500–1000	5–10
ширина	20–50	<0.1
Отношение сторон (длина/ширина)	10–50	50–100
Диаметр частиц в пленке, нм	–	80.1±10
Гидродинамический диаметр частиц, нм	–	94.4±10
ζ-потенциал, мВ	–	-25.0
Индекс кристалличности	0.81	0.78
Размер кристаллитов, нм	3.3	5.6
Степень полимеризации	860	380
Выход, % от массы древесины	45.2±2	28.3±2



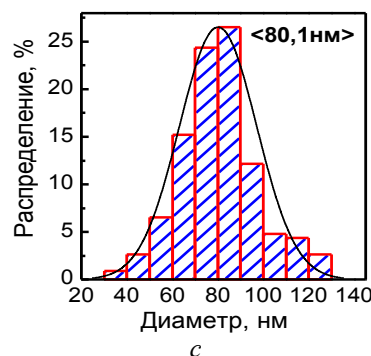
Рис. 4. Внешний вид микрофибриллированной целлюлозы после лиофильной сушки



*a*



*б*



*с*

Рис. 5. АСМ изображение пленки микрофибриллированной целлюлозы ели (*a* – рельеф, *б* – контраст, *с* – распределение частиц по размерам)

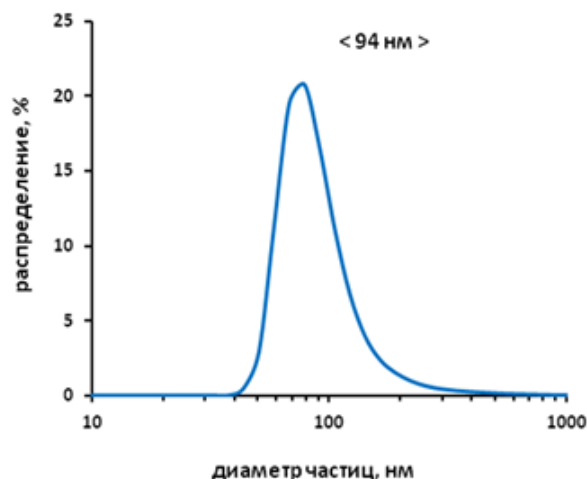


Рис. 6. Гидродинамический диаметр частиц микрофибриллированной целлюлозы ели

### Заключение

Разработан новый метод получения микрофибриллированной целлюлозы из древесины ели, включающий стадии получения целлюлозы каталитической пероксидной делигнификацией древесины и ее последующего сернокислотного гидролиза, ультразвуковой обработки и лиофильной сушки. Целлюлоза, полученная из древесины ели при оптимальных условиях, имеет низкое содержание лигнина (0.6% мас.) и гемицеллюлоз (4.8% мас.), пригодна для синтеза микрофибриллированной целлюлозы с выходом МФЦ 28.3% мас.

Методами ИК, РФА, СЭМ, АСМ, динамического рассеяния света изучено строение образцов целлюлозы и микрофибриллированной целлюлозы, полученных из древесины ели. Установлено, что индекс кристалличности МФЦ (0.78) меньше, чем исходной целлюлозы ели (0.81). Полученная МФЦ имеет надмолекулярную структуру целлюлозы II типа. Размер частиц МФЦ (длина 5–10 мкм, ширина <100 нм, отношение длины частиц к ширине 50–100) характерен для микрофибриллированной целлюлозы по классификации TAPPI Standard WI 3021. Частицы МФЦ характеризуются достаточно высоким поверхностным зарядом, а ее водная суспензия показала высокую коллоидную устойчивость в течение 5 суток. Согласно данным АСМ, поверхность пленки МФЦ сформирована однородными частицами (средний диаметр 80 нм) и не содержит посторонних включений. После лиофильной сушки замороженных суспензий МФЦ получен объемный, легкий, пористый материал в форме шарика, состоящий из микрофибрилл.

Разработанный метод получения МФЦ из древесины ели является менее энергозатратным и более безопасным для окружающей среды, по сравнению с традиционными технологиями, за счет одностадийного получения высококачественной целлюлозы без использования серо- и хлорсодержащих делигнифицирующих реагентов, повышенного давления, больших затрат воды.

### Список литературы

1. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites // *Chem Soc Rev.* 2011. Vol. 40. Pp. 3941–3994. DOI: 10.1039/C0CS00108B.
2. Osong S.H., Norgren S., Engstrand P. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review // *Cellulose.* 2016. Vol. 23. Pp. 93–123. DOI: 10.1007/s10570-015-0798-5.
3. Charreau H., Foresti M.L., Va'zquez A. Nanocellulose patents trends: a comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose // *Recent Pat Nanotechnol.* 2013. Vol. 7(1). Pp. 56–80. DOI: 10.2174/1872210511307010056.
4. Zhou S., Liu P., Wang M., Zhao H., Yang J., Xu F. Sustainable, reusable, and superhydrophobic aerogels from microfibrillated cellulose for highly effective oil/water separation // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016. Vol. 4(12). Pp. 6409–6416. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01075.
5. Du H., Liu W., Zhang M., Si Ch., Zhang X., Li B. Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications // *Carbohydrate Polymers.* 2019. Vol. 209. Pp. 130–144. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.01.020.
6. Lepetit A., Drolet R., Tolnai B., Montplaisir D., Lucas R., Zerrouki R. Microfibrillated cellulose with sizing for reinforcing composites with LDPE // *Cellulose.* 2017. Vol. 24. N10. Pp. 4303–4312. DOI: 10.1007/s10570-017-1429-0.



7. Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review // *Carbohydrate Polymers*. 2012. Vol. 90. Pp. 735–764. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.05.026.
8. Spence K.L., Venditti R.A., Rojas O.J., Habibi Y., Pawlak J.J. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods // *Cellulose*. 2011. Vol. 18. Pp. 1097–1111. DOI: 10.1007/s10570-011-9533-z.
9. Siqueira G., Tapin-Lingua S., Bras J., Da Silva Perez D., Dufresne A. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers // *Cellulose*. 2010. Vol. 18(1). Pp. 57–65. DOI: 10.1021/bm700769p.
10. Saito T., Nishiyama Y., Putaux J.-L., Vignon M., Isoga A. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose // *Biomacromolecules*. 2006. Vol. 7 (6). Pp. 1687–1691. DOI: 10.1021/bm060154s.
11. Qing Y., Sabo R., Zhu J.Y., Agarwal U., Cai Z., Wu Y. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches // *Carbohydrate Polymers*. 2013. Vol. 97(1). Pp. 226–234. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.04.086.
12. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Petrov A.V. A green one-step process of obtaining microcrystalline cellulose by catalytic oxidation of wood // *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*. 2011. Vol. 104. Pp. 337–343. DOI: 10.1007/s11144-011-0354-8.
13. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Levdansky V.A., Levdansky A.V., Vasil'eva N.Yu., Chesnokov N.V., Ivanchenko N.M., Djakovitch L., Pinel C. Optimized methods for obtaining cellulose and cellulose sulfates from birch wood // *Wood Science and Technology*. 2015. Vol. 49. N4. Pp. 825–843. DOI: 10.1007/s00226-015-0723-y.
14. Wadenbäck J., Clapham D.H., Gellerstedt G., Arnold S. Variation in content and composition of lignin in young wood of Norway spruce // *Holzforschung*. 2004. Vol. 58(2). Pp. 107–115. DOI: 10.1515/HF.2004.015.
15. Sjöström E., Alen R. Analytical methods of wood chemistry. Pulping and papermaking. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 318 p.
16. Nascimento S.A., Rezende C.A. Combined approaches to obtain cellulose nanocrystals, nanofibrils and fermentable sugars from elephant grass // *Carbohydrate Polymers*. 2018. Vol. 180. Pp. 38–45. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.09.099.
17. Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatography (Reaffirmation of T 249 cm-09). Tappi, 2009.
18. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC–MS analyses // *J. Chromatogr. B*. 2011. Vol. 879. Pp. 1226–1240. DOI: 10.1016/j.jchromb.2010.11.013.
19. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on integrating cellulose performance // *Biotechnology and Biofuels*. 2010. Vol. 3. P. 10. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10.
20. Elazouzi-Hafraou S., Nishiyama Y., Putaux J.-L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose // *Biomacromolecules*. 2008. Vol. 9 (1). Pp. 57–65. DOI: 10.1021/bm700769p.
21. Hallac B.B., Ragauskas A.J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol // *Biofuels Bioprod Bioref*. 2011. Vol. 5. Pp. 215–225. DOI: 10.1002/bbb.269.
22. ГОСТ 2789-73 (Рекомендация ИСО Р 286). Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. М., 2006. 7 с.
23. Xu F., Yu J., Tesso T., Dowell F., Wang D. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review // *Applied Energy*. 2013. Vol. 104. Pp. 801–809. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.12.019.
24. Ghaffar S.H., Fan M. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw // *Biomass and Bioenergy*. 2013. Vol. 57. Pp. 264–279. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.07.015.
25. Carrillo I., Mendonça R.T., Ago M., Rojas O.J. Comparative study of cellulosic components isolated from different Eucalyptus species // *Cellulose*. 2018. Vol. 25. Pp. 1011–1029. DOI: 10.1007/s10570-018-1653-2.
26. Carrillo F., Colom X., Sunol J.J., Saurina J. Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres // *European Polymer Journal*. 2004. Vol. 40. Pp. 2229–2234. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003.
27. Ишанходжаева М.М., Голеньков С.В., Деркачева О.Ю. ИК-спектры регенерированной лиственничной целлюлозы из раствора в хлориде 1-аллил-3-метилимидазолия // *Химия растительного сырья*. 2014. №3. С. 105–110.
28. Åkerholm M., Hinterstoisser B., Salmén L. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy // *Carbohydr. Res*. 2004. Vol. 339. Pp. 569–578. DOI: 10.1016/j.carres.2003.11.012.
29. Иоелович М.Я. Особенности фазового перехода нанокристаллитов СI в СII // *Химия растительного сырья*. 2016. №3. С. 5–10. DOI: 10.14258/jcrpm.2016031210.
30. Ago M., Endo T., Hirotsu T. Crystalline transformation of native cellulose from cellulose I to cellulose II polymorph by a ball-milling method with a specific amount of water // *Cellulose*. 2004. Vol. 11. Pp. 163–167. DOI: 10.1023/B:CELL.0000025423.32330.fa.
31. Phanthong P., Karnjanakom S., Reubroycharoen P., Hao X., Abudula A., Guan G. A facile one-step way for extraction of nanocellulose with high yield by ball milling with ionic liquid // *Cellulose*. 2017. Vol. 24. Pp. 2083–2093. DOI: 10.1007/s10570-017-1238-5.

32. Aulin C., Ahola S., Josefsson P., Nishino T., Hirose Y., Osterberg M. et al. Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures – their surface properties and interaction with water // *Langmuir*. 2009. Vol. 25(13). Pp. 7675–7685. DOI: 10.1021/la900323n.
33. Li X., Li J., Gong J., Kuang Y., Mo L., Song T. Cellulose nanocrystals (CNCs) with different crystalline allomorph for oil in water Pickering emulsions // *Carbohydrate Polymers*. 2018. Vol. 183. Pp. 303–310. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.12.085.
34. Xiao Sh., Gao R., Lu Y., Li J., Sun Q. Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles // *Carbohydrate Polymers*. 2015. Vol. 119. Pp. 202–209. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.11.041.
35. Hishikawa Y., Togawa E., Kondo T. Characterization of individual hydrogen bonds in crystalline regenerated cellulose using resolved polarized FTIR spectra // *ACS Omega*. 2017. Vol. 2. Pp. 1469–1476. DOI: 10.1021/acsomega.6b00364.
36. Nuruddin M., Hosur M., Uddin M. J., Baah D., Jeelani S. A novel approach for extracting cellulose nanofibers from lignocellulosic biomass by ball milling combined with chemical treatment // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. Vol. 133(9). P. 42990. DOI: 10.1002/app.42990.
37. Shankar Sh., Rhim J.-W. Preparation of nanocellulose from micro-crystalline cellulose: The effect on the performance and properties of agar based composite films // *Carbohydrate Polymers*. 2016. Vol. 135. Pp. 18–26. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.08.082.
38. Gong J., Li J., Xu J., Xiang Z., Mo L. Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs // *RSC Adv*. 2017. Vol. 7. Pp. 33486–33493. DOI: 10.1039/C7RA06222B.
39. Pang J.H., Wu M., Zhang Q.H., Tan X., Xu F., Zhang X.M., Sun R.C. Comparison of physical properties of regenerated cellulose films fabricated with different cellulose feedstocks in ionic liquid // *Carbohydrate Polymers*. 2015. Vol. 121. Pp. 71–78. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.11.067.
40. Niu F., Li M., Huang Q., Zhang X., Pan W., Yang J., Li J. The characteristic and dispersion stability of nanocellulose produced by mixed acid hydrolysis and ultrasonic assistance // *Carbohydrate Polymers*. 2017. Vol. 165. Pp. 197–204. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.02.048.

*Поступила в редакцию 28 июня 2019 г.*

*После переработки 27 августа 2019 г.*

*Принята к публикации 13 сентября 2019 г.*

**Для цитирования:** Яценкова О.В., Скрипников А.М., Карачаров А.А., Мазурова Е.В., Воробьев С.А., Кузнецов Б.Н. Новый метод получения микрофibriллированной целлюлозы из древесины ели // *Химия растительного сырья*. 2020. №1. С. 303–314. DOI: 10.14258/jcrpm.2020016105.

Yatsenkova O.V.\*, Skripnikov A.M., Karacharov A.A., Mazurova E.B., Vorob'yev S.A., Kuznetsov B.N. THE NEW METHOD OF OBTAINING MICROFIBRILLATED CELLULOSE FROM SPRUCE WOOD

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS", Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: Yatsenkova@icct.ru*

The new method of producing of microfibrillated cellulose (MFC) from spruce wood was described. This method includes the stages of cellulose obtaining by peroxide delignification of wood in the medium "acetic acid-water-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> catalyst" and cellulose acid hydrolysis, ultrasonic treatment, and freeze drying. The structure of cellulosic products was studied by FTIR, XRD, SEM, AFM, dynamic light scattering methods. The particle size of final cellulosic products is characteristic of microfibrillated cellulose according to the TAPPI Standard WI 3021 classification. The particles of the MFC are characterized by a rather high surface charge, and its aqueous suspension showed a high colloidal stability for a long time. According to the AFM data the surface of the microfibrillated cellulose film is formed by homogeneous spherical particles with a diameter about 80 nm and does not contain external inclusions.

The new method of obtaining MFC from spruce wood is less energy-consuming and more environmentally friendly compared to traditional technologies due to single-stage production of high quality cellulose without the use of sulfur- and chlorine containing delignifying agents, increased pressure and high water consumption.

**Keywords:** spruce wood, peroxide delignification, sulfuric acid catalyst, cellulose, acid hydrolysis, ultrasound treatment, microfibrillated cellulose.

### References

1. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. *Chem Soc Rev.*, 2011, vol. 40, pp. 3941–3994. DOI: 10.1039/C0CS00108B.
2. Osong S.H., Norgren S., Engstrand P. *Cellulose*, 2016, vol. 23, pp. 93–123. DOI: 10.1007/s10570-015-0798-5.
3. Charreau H., Foresti M.L., Va'zquez A. *Recent Pat Nanotechnol.*, 2013, vol. 7(1), pp. 56–80. DOI: 10.2174/1872210511307010056.
4. Zhou S., Liu P., Wang M., Zhao H., Yang J., Xu F. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, vol. 4 (12), pp. 6409–6416. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01075.
5. Du H., Liu W., Zhang M., Si Ch., Zhang X., Li B. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 209, pp. 130–144. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.01.020.
6. Lepetit A., Drolet R., Tolnai B., Montplaisir D., Lucas R., Zerrouki R. *Cellulose*, 2017, vol. 24, no. 10, pp. 4303–4312. DOI: 10.1007/s10570-017-1429-0.
7. Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 90, pp. 735–764. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.05.026.
8. Spence K.L., Venditti R.A., Rojas O.J., Habibi Y., Pawlak J.J. *Cellulose*, 2011, vol. 18, pp. 1097–1111. DOI: 10.1007/s10570-011-9533-z.
9. Siqueira G., Tapin-Lingua S., Bras J., Da Silva Perez D., Dufresne A. *Cellulose*, 2010, vol. 18(1), pp. 57–65. DOI: 10.1021/bm700769p.
10. Saito T., Nishiyama Y., Putaux J.-L., Vignon M., Isoga A. *Biomacromolecules*, 2006, vol. 7 (6), pp. 1687–1691. DOI: 10.1021/bm060154s.
11. Qing Y., Sabo R., Zhu J.Y., Agarwal U., Cai Z., Wu Y. *Carbohydrate Polymers*, 2013, vol. 97(1), pp. 226–234. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.04.086.
12. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Petrov A.V. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2011, vol. 104, pp. 337–343. DOI: 10.1007/s11144-011-0354-8.
13. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Levdansky V.A., Levdansky A.V., Vasil'eva N.Yu., Chesnokov N.V., Ivanchenko N.M., Djakovitch L., Pinel C. *Wood Science and Technology*, 2015, vol. 49, no. 4, pp. 825–843. DOI: 10.1007/500226-015-0723-y.
14. Wadenbäck J., Clapham D.H., Gellerstedt G., Arnold S. *Holzforschung*, 2004, vol. 58(2), pp. 107–115. DOI: 10.1515/HF.2004.015.
15. Sjöström E., Alen R. *Analytical methods of wood chemistry. Pulping and papermaking*. Berlin: Springer-Verlag, 1999, 318 p.
16. Nascimento S.A., Rezende C.A. *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 180, pp. 38–45. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.09.099.
17. *Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatography (Reaffirmation of T 249 cm-09)*. Tappi, 2009.
18. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez Castro I. *J. Chromatogr. B.*, 2011, vol. 879, pp. 1226–1240. DOI: 10.1016/j.jchromb.2010.11.013.
19. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. *Biotechnology and Biofuels*, 2010, vol. 3, p. 10. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10.
20. Elazzouzi-Hafraou S., Nishiyama Y., Putaux J.-L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C. *Biomacromolecules*, 2008, vol. 9(1), pp. 57–65. DOI: 10.1021/bm700769p.
21. Hallac B.B., Ragauskas A.J. *Biofuels Bioprod Bioref.*, 2011, vol. 5, pp. 215–225. DOI: 10.1002/bbb.269.

\* Corresponding author.

22. GOST 2789-73 (*Rekomendatsiya ISO R 286*). *Sherokhovatost' poverkhnosti. Parametry i kharakteristiki*. [GOST 2789-73 (Recommendation ISO R 286). Surface roughness. Parameters and characteristics]. Moscow, 2006, 7 p. (in Russ.).
23. Xu F., Yu J., Tesso T., Dowell F., Wang D. *Applied Energy*, 2013, vol. 104, pp. 801–809. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.12.019.
24. Ghaffar S.H., Fan M. *Biomass and Bioenergy*, 2013, vol. 57, pp. 264–279. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.07.015.
25. Carrillo I., Mendonça R.T., Ago M., Rojas O.J. *Cellulose*, 2018, vol. 25, pp. 1011–1029. DOI: 10.1007/s10570-018-1653-2.
26. Carrillo F., Colom X., Sunol J.J., Saurina J. *European Polymer Journal*, 2004, vol. 40, pp. 2229–2234. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003.
27. Ishankhodzhayeva M.M., Golen'kov S.V., Derkacheva O.Yu. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 3, pp. 105–110. (in Russ.).
28. Åkerholm M., Hinterstoisser B., Salmén L. *Carbohydr. Res.*, 2004, vol. 339, pp. 569–578. DOI: 10.1016/j.carres.2003.11.012.
29. Ioyelovich M.Ya. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2016, no. 3, pp. 5–10. DOI: 10.14258/jcprm.2016031210 (in Russ.).
30. Ago M., Endo T., Hirotsu T. *Cellulose*, 2004, vol. 11, pp. 163–167. DOI: 10.1023/B:CELL.0000025423.32330.f0
31. Phanthong P., Karnjanakom S., Reubroycharoen P., Hao X., Abudula A., Guan G. *Cellulose*, 2017, vol. 24, pp. 2083–2093. DOI: 10.1007/s10570-017-1238-5.
32. Aulin C., Ahola S., Josefsson P., Nishino T., Hirose Y., Osterberg M. et al. *Langmuir*, 2009, vol. 25(13), pp. 7675–7685. DOI: 10.1021/la900323n.
33. Li X., Li J., Gong J., Kuang Y., Mo L., Song T. *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 183, pp. 303–310. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.12.085.
34. Xiao Sh., Gao R., Lu Y., Li J., Sun Q. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 119, pp. 202–209. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.11.041.
35. Hishikawa Y., Togawa E., Kondo T. *ACS Omega*, 2017, vol. 2, pp. 1469–1476. DOI: 10.1021/acsomega.6b00364
36. Nuruddin M., Hosur M., Uddin M.J., Baah D., Jeelani S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, vol. 133(9), p. 42990. DOI: 10.1002/app.42990.
37. Shankar Sh., Rhim J.-W. *Carbohydrate Polymers*, 2016, vol. 135, pp. 18–26. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.08.082.
38. Gong J., Li J., Xu J., Xiang Z., Mo L. *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, pp. 33486–33493. DOI: 10.1039/C7RA06222B.
39. Pang J.H., Wu M., Zhang Q.H., Tan X., Xu F., Zhang X.M., Sun R.C. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 121, pp. 71–78. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.11.067.
40. Niu F., Li M., Huang Q., Zhang X., Pan W., Yang J., Li J. *Carbohydrate Polymers*, 2017, vol. 165, pp. 197–204. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.02.048.

Received June 28, 2019

Revised August 27, 2019

Accepted September 13, 2019

**For citing:** Yatsenkova O.V., Skripnikov A.M., Karacharov A.A., Mazurova E.B., Vorob'yev S.A., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 1, pp. 303–314. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020016105.